

Epoxy (meth)acrylate based radiation curable composition

Patent Number : EP-921168

International patents classification : C08F-002/46 C08G-065/02 C08L-033/14 C09D-163/10 C07C-067/08 C07C-067/26 C07C-069/54 C08F-020/18 C08F-020/32 C08F-299/02 C08G-059/17 C08J-003/28 C08L-033/08 C08L-033/10 C08L-063/00 C09D-004/06

• Abstract :

EP-921168 A NOVELTY. - A mixture (I) of acrylic or methacrylic compounds contains 40-95 wt.% epoxy (meth)acrylate and is prepared by:

- (a) esterification of hydroxyl compounds with acrylic acid or methacrylic acid;
- (b) optionally addition of further acrylic acid or methacrylic acid and
- (c) reaction of the excess acrylic or methacrylic acid with epoxide in the presence of the ester product from (a).

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for:

- (i) a radiation curable composition (II) containing (I); and
- (ii) a process for the curing of (II) by subjecting (II) to energy intensive light or electron beams.

USE - The mixture (I) is useful as a radiation curable composition (claimed).

ADVANTAGE - The mixture (I) has a low viscosity and produces a cured composition with good hardness and improved flexibility.

• Publication data :

Patent Family : EP-921168 A1 19990609 DW1999-27 C09D-163/10 Ger 10p * AP: 1998EP-0120366 19981028 DSR: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI DE19753322 A1 19990610 DW1999-29 C08L-033/14 AP: 1997DE-1053322 19971202 JP11269208 A 19991005 DW1999-53 C08F-002/46 6p AP: 1998JP-0341683 19981201

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (BADI) BASF AG
Inventor(s) : BECK E; KOENIGER R; PAULUS W; REICH W; WOLF L

US6107362 A 20000822 DW2000-42 C08G-065/02
AP: 1998US-0184113 19981102
EP-921168 B1 20050119 DW2005-06 C09D-163/10 Ger AP: 1998EP-0120366 19981028 DSR: BE CH DE FR GB IT LI SE DE59812499 G 20050224 DW2005-16 C09D-163/10 FD: Based on EP-921168 AP: 1998DE-5012499 19981028; 1998EP-0120366 19981028

Priority n° : 1997DE-1053322 19971202

Covered countries : 27

Publications count : 6

• Accession codes :

Accession N° : 1999-315387 [27]
Sec. Acc. n° CPI : C1999-093329

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A05-A01D A08-C07 A10-E07B A11-C02B G02-A02G
Derwent Classes : A14 A18 A21 A35 A60 G02 G03

• Update codes :

Basic update code : 1999-27
Equiv. update code : 1999-29; 1999-53; 2000-42; 2005-06; 2005-16

Others :

Technology Abstract

TECHNOLOGY FOCUS

POLYMERS - Preferred Composition: (I) contains 70-95 wt.% epoxy(meth)acrylate. The epoxide used in (c) contains 2-4 epoxy groups and an aromatic group and has a molecular weight of less than 500 g/mole. The hydroxyl compound used in (a) is a 1-6 valent alcohol.

UE4

2005-01; 2005-03



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 921 168 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.06.1999 Patentblatt 1999/23

(51) Int. Cl.⁶: C09D 163/10, C09D 4/06,
C08F 299/02

(21) Anmeldenummer: 98120366.4

(22) Anmeldetag: 28.10.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 02.12.1997 DE 19753322

(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• Königer, Rainer Dr.
67061 Ludwigshafen (DE)
• Paulus, Wolfgang Dr.
55128 Mainz (DE)
• Reich, Wolfgang Dr.
67133 Maxdorf (DE)
• Beck, Erich Dr.
68526 Ladenburg (DE)
• Wolf, Lothar
02991 Torno (DE)

(54) Strahlungshärtbare Massen auf Basis von Epoxid(meth)acrylaten

(57) Gemisch von Acryl- oder Methacrylverbindungen, enthaltend 40 bis 95 Gew.-% Epoxid(meth)acrylate, bezogen auf die Gesamtmenge der Acryl- oder Methacryl-verbindungen, gekennzeichnet dadurch, daß das Gemisch erhältlich ist durch ein Verfahren mit den Verfahrensschritten

- a) Veresterung von Hydroxyverbindungen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure
- b) danach gegebenenfalls Zusatz weiterer Acrylsäure oder Methacrylsäure und
- c) anschließende Umsetzung der überschüssigen Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Epoxiden in Gegenwart des Veresterungsprodukts von a)

EP 0 921 168 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Gemisch von Acryl- oder Methacrylverbindungen, enthaltend 40 bis 95 Gew.-% Epoxid(meth)acrylate, bezogen auf die Gesamtmenge der Acryl- oder Methacrylverbindungen, gekennzeichnet dadurch, daß das Gemisch erhältlich ist durch ein Verfahren mit den Verfahrensschritten

- a) Veresterung von Hydroxyverbindungen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure
- b) danach gegebenenfalls Zusatz weiterer Acrylsäure oder Methacrylsäure und
- c) anschließende Umsetzung der überschüssigen Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Epoxiden in Gegenwart des Veresterungsprodukts von a)

[0002] Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Gemische und strahlungshärtbaren Massen, welche die Gemische enthalten.

[0003] Strahlungshärtbare Massen auf Basis von Epoxid(meth)acrylaten sind bekannt. Da die Viskosität der Epoxid(meth)acrylate sehr hoch ist, werden häufig sog. Reaktivverdünnner (niedrig-viskose, strahlungshärtbare Verbindungen) zugesetzt, um einen für die Anwendung, z.B. als Beschichtungsmasse, erforderlichen guten Verlauf zu erreichen. Gewünscht ist, die Menge an Reaktivverdünnner gering zu halten.

Strahlungshärtbare Massen auf Basis von Epoxid(meth)acrylaten führen im allgemeinen zu harten, aber auch spröden Beschichtungen. Eine erhöhte Flexibilität und Elastizität neben einer hohen Härte wäre daher vorteilhaft.

[0004] Aus EP-A-126 341 und EP-A-127 766 sind Verfahren zur Veresterung von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Hydroxyverbindungen bekannt, bei denen die Acrylsäure oder Methacrylsäure im Überschuß eingesetzt wird. Die überschüssige (Meth)acrylsäure wird nicht entfernt, sondern mit Epoxiden umgesetzt. Das erhaltene Gemisch enthält daher untergeordnete Mengen an Epoxid(meth)acrylaten. Zweck des Verfahrens ist, (Meth)acrylsäure möglichst vollständig umzusetzen und eine notwendige Aufarbeitung zur Entfernung der (Meth)acrylsäure zu vermeiden.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war demgegenüber, strahlungshärtbare Massen auf Basis von Epoxid(meth)acrylaten zur Verfügung zu stellen, wobei diese strahlungshärtbaren Massen eine möglichst geringe Viskosität aufweisen und Beschichtungen mit hoher Härte und guter Elastizität ergeben.

[0006] Demgemäß wurde das oben definierte Gemisch, ein Verfahren zu seiner Herstellung und strahlungshärtbare Massen, welche das Gemisch enthalten, gefunden.

[0007] Das erfindungsgemäße Gemisch enthält 40 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 95 Gew.-%, besonders

bevorzugt 60 bis 95 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 70 bis 95 Gew.-% Epoxidacrylate oder Epoxidmethacrylate (kurz Epoxid(meth)acrylate), bezogen auf die Gesamtmenge der Acryl- oder Methacrylverbindungen.

[0008] Statt 95 Gew.-% kann der maximale Gehalt an Epoxid(meth)acrylaten in den vorstehend angegebenen Gewichtsbereichen auch 90 Gew.-%, insbesondere 85 oder 80 Gew.-% betragen.

[0009] Als Epoxid(meth)acrylat gilt dabei eine Verbindung, die mindestens ein Umsetzungsprodukt einer Epoxidgruppe mit Acrylsäure oder Methacrylsäure enthält.

[0010] Das erfindungsgemäße Gemisch ist erhältlich durch das eingangs definierte Verfahren mit den Verfahrensschritten a) bis c).

[0011] Es handelt sich vorzugsweise um ein Eintopfverfahren, d.h. um ein Verfahren bei dem die Zwischenprodukte nicht isoliert werden.

[0012] Im Verfahrensschritt a) werden Hydroxyverbindungen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure vorzugsweise im molaren Überschuß der Säure bezogen auf die Mole Hydroxygruppen verestert. Bevorzugt ist Acrylsäure.

[0013] Bei den Hydroxyverbindungen kann es sich z.B. um 1 bis 10 wertige, bevorzugt 1 bis 6 wertige, besonders bevorzugt 1 bis 5 wertige Alkohole handeln.

[0014] In Betracht kommen z.B. Monoalkohole mit 1, vorzugsweise 4 bis 20-C-Atomen, insbesondere Alkanole z.B. Butanol, 2-Ethylhexanol, Laurylalkohol, Cyclohexanol, Trimethylcyclohexanol, 2 Methyl-3-phenylpropanol, oder Alkoxylierungsprodukte, insbesondere Ethoxylierungs bzw. Propoxylierungsprodukte der Monoalkohole mit bis zu 10 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren Gemische, bezogen auf 1 Mol Monoalkohol.

[0015] In Betracht kommen insbesondere auch mehrwertige Alkanole mit 2 bis 20 C-Atomen und 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Hydroxylgruppen, sowie Alkoxylierungsprodukte, insbesondere Ethoxylierungs- bzw.

[0016] Propoxylierungsprodukte dieser Alkanole mit bis zu 20 Mol, vorzugsweise bis zu 10 Mol besonders bevorzugt bis zu 5 Mol Alkylenoxid, z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren Gemische bezogen auf 1 Mol des mehrwertigen Alkanols.

[0017] Genannt seien z.B. Ethylenglycol, Propylenglycol, Butandiol 1,4, Pentandiol 1,5, Neopentylglycol, Hexandiol-1,6, 2-Methylpentandiol 1,5, 2 Ethylbutandiol 1,4, Triole wie Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Trimethylolbutan, Tetraole wie Pentaerythrit, Pentaole und Hexaole, z.B. Di-Trimethylolpropan und Di-Pentaerythrit, sowie die entsprechend Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsprodukte dieser Alkohole.

[0018] Als Hydroxyverbindungen kommen auch Polyesterpolyole in Betracht, wie sie durch Umsetzung der vorstehenden mehrwertigen Alkohole, insbesondere von Diolen mit Polycarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren erhältlich sind.

[0018] Die Hydroxylverbindungen werden in Verfahrensschritt a) mit vorzugsweise mindestens 90 Mol %, besonders bevorzugt mit mindestens 110 Mol % Acrylsäure oder Methacrylsäure, bezogen auf die vorhandenen Mole OH-Gruppen der Hydroxylverbindungen verestert. Bevorzugt wird die Veresterung in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators, in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet und in Gegenwart eines Polymerisationsinhibitors durchgeführt.

[0019] Als saure Veresterungskatalysatoren dienen z.B. handelsübliche anorganische oder organische Säuren oder saure Ionenaustauscher, wobei Schwefelsäure und p-Toluolsulfonsäure bevorzugt sind. Sie werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das zu veresternde Gemisch aus (Meth)acrylsäure und Alkohol eingesetzt.

[0020] Die Veresterung kann in Substanz (lösemittelfrei) oder in einem Lösemittel erfolgen. Die Veresterung kann unter azeotropen Bedingungen bei erhöhter Temperatur erfolgen, im allgemeinen bei 40 bis 120°C, vorzugsweise bei 70 bis 115°C, wobei sich als Schleppmittel zur Entfernung des Reaktionswassers Kohlenwasserstoffe, wie aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Gemische derselben, vorzugsweise solche mit einem Siedebereich zwischen 70 und 120°C, als besonders geeignet erwiesen haben.

[0021] Geeignete aliphatische Kohlenwasserstoffe sind z.B. Hexan und seine Isomeren sowie Kohlenwasserstoffgemische mit Siedebereich zwischen 60 und 95°C. Besonders bevorzugte Schleppmittel sind Cyclohexan, Methylcyclohexan und Toluol. Die Menge des zugesetzten Kohlenwasserstoffs ist unkritisch; je nach verwendeter Apparatur kann die zugesetzte Gewichtsmenge zwischen der 0,1- und 2fachen Menge des Reaktionsgemisches aus (Meth)acrylsäure und Hydroxylverbindung variieren. Besonders vorteilhaft ist ein Verhältnis Reaktionsgemisch zu Kohlenwasserstoff von 1:0,20 bis 1:0,8.

[0022] Geeignete Polymerisationsinhibitoren sind z.B. solche auf Basis ein- und mehrwertiger Phenole wie beispielsweise p-Methoxyphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-p-Kresol, Hydrochinonmonomethylether, Resorcinmonomethylether, außerdem Verbindungen vom Typ des Thiadiphenylamins (=Phenothiazin) und Zinn-II-Verbindungen. Vorteilhaft sind Kombinationen aus Phenolverbindung, Phenothiazin und gegebenenfalls Zinn-II-Verbindungen. Die Verbindungen auf Phenolbasis werden vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 1 %, die Zinn-II-verbindung in Mengen von 0,01 bis 1 % Sn und Phenothiazin in Mengen von 0,001 bis 0,1 % eingesetzt, jeweils bezogen auf das Veresterungsgemisch aus OH-Komponente und (Meth)acrylsäure.

[0023] Nach der Veresterung kann das Lösungsmittel, z.B. der Kohlenwasserstoff, aus dem Reaktionsgemisch destillativ, gegebenenfalls unter verminderter Druck, entfernt werden. Der Veresterungskatalysator kann in

geeigneter Weise neutralisiert werden, z.B. durch Zusatz von tertiären Aminen oder Alkalihydroxyden.

[0024] Im Verfahrensschritt b) wird dann gegebenenfalls weitere Acrylsäure oder Methacrylsäure zugesetzt.

[0025] Insgesamt beträgt die Menge Acrylsäure bzw. Methacrylsäure beim erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise mindestens 120 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 135 Mol-% ganz besonders bevorzugt mindestens 150 Mol-%, bezogen auf die insgesamt vorhandenen Mole OH-Gruppen der Hydroxylverbindungen.

[0026] Im allgemeinen beträgt die Gesamtmenge an Acrylsäure oder Methacrylsäure maximal 400 Mol-%, insbesondere maximal 350 Mol-%, ganz besonders bevorzugt maximal 300 Mol-%.

[0027] Die Menge an Acrylsäure bzw. Methacrylsäure wird so bemessen, daß der gewünschte Gehalt an Epoxid(meth)acrylaten erreicht wird.

[0028] Die Gesamtmenge Acrylsäure bzw. Methacrylsäure kann auch bereits vollständig in Verfahrensschritt a) eingesetzt werden. Bevorzugt wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Acrylsäure verwendet. Im Verfahrensschritt c) erfolgt dann die Umsetzung mit den Epoxiden.

[0029] Bevorzugte Epoxide haben 1 bis 5, besonders bevorzugt 1 bis 3, insbesondere 2 Epoxidgruppen. Das Molekulargewicht derartiger Verbindungen liegt vorzugsweise unter 2000 g/Mol, insbesondere unter 1100 g/Mol, und besonders bevorzugt unter 500 g/Mol. Geeignet sind insbesondere Epoxide mit einer aromatischen Gruppe, vorzugsweise einer Diphenylgruppe.

[0030] Als Epoxide kommen z.B. epoxidierte Olefine, Glycidylester von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren oder Glycidylether aliphatischer oder aromatischer Polyole in Betracht. Derartige Produkte werden im Handel in großer Zahl angeboten. Besonders bevorzugt sind Polyglycidylverbindungen von Bisphenol A und Glycidylether mehrfunktioneller Alkohole, z.B. des 40 Butandiois, des Glycerins und des Pentaerythrins. Beispiele für derartige Polyepoxidverbindungen sind [®]Epikote 812 (Epoxidwert: ca. 0,67) und Epikote 828 (Epoxidwert: ca. 0,53) und Epikote 162 (Epoxidwert: ca. 0,61) der Firma Shell.

[0031] Im einzelnen genannt seien folgende Epoxidverbindungen:

Monoepoxide

[0032]

Cyclohexenoxid, Cyclopentenoxid, 1,2-epoxy-p-vinylcyclohexan

Diepoxide

[0033]

4-Vinyl-1-cyclohexendiepoxid
 1,4 Cyclohexan dimethanol diglycidylether
 1,4 Butandioldiglycidylether
 Neopentylglycoldiglycidylether
 3-(Bis(glycidyloxy)methyl)methoxy)-1,2-propandiol
 Diglycidyl 1,2,3,6-Tetrahydrophthalat
 3,4 Epoxycyclohexyl methyl-3,4 epoxy-cyclohexan carboxylat
 3,4 Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl 3,4-6-methyl-cyclohexan carboxylat
 Diglycidyl-1,2, cyclohexan dicarboxylat
 Bis (3,4-Epoxycyclohexylmethyl)adipat
 2,-(3,4-Epoxycyclohexyl-5,5 spiro-3,4-expoxy)cyclohexan-meta dioxan
 Bisphenol-A-diglycidylether
 Bisphenol-F-diglycidylether
 Bisphenol-H-diglycidylether

Triepoxide

[0034]

Pentaerythrittriglycidylether

[0035] In Betracht kommen auch Polyere, bzw. Oligomere der vorstehenden Verbindungen.

[0036] Die Umsetzung mit den Epoxidverbindungen erfolgt bevorzugt bei 80 bis 130, besonders bevorzugt bei 90 bis 110°C und wird vorzugsweise so lange durchgeführt, bis das Reaktionsgemisch eine Säurezahl unter 10, besonders bevorzugt unter 5 mg KOH/g aufweist.

[0037] Als Katalysator für die Umsetzung in Schritt c) können z.B. quartäre Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen verwendet werden.

[0038] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Gemische eignen sich insbesondere zur Verwendung als Massen, welche thermisch, bevorzugt aber durch energiereiche Strahlung gehärtet werden können.

[0039] Sie können verwendet werden als bzw. in Beschichtungsmassen, z.B. Lacken, Druckfarben oder Klebstoffen, als Druckplatten, als Formkörper, zur Herstellung von Photoresisten, in der Stereolithographie oder als Gießmassen z.B. für optische Linsen.

[0040] Zur Verwendung als oder in strahlungshärtbaren Massen können den strahlungshärtbaren Gemischen Zusatzstoffe wie Vernetzer, Verdicker, Verlaufsmittel oder Füllstoffe bzw. Pigmente etc. zugesetzt werden.

[0041] Die erfindungsgemäßen Gemische bzw. strahlungshärtbaren Massen können thermisch, vorzugsweise durch energiereiche Strahlung wie UV-Licht oder durch Elektronenstrahlen gehärtet werden.

[0042] Zur Strahlungshärtung durch UV-Licht werden üblicherweise Photoinitiatoren zugesetzt.

[0043] Als Photoinitiatoren in Betracht kommen z.B. Benzophenon und Derivate davon, wie z.B. Alkylbenzophenone, halogenmethylierte Benzophenone, Michlers Keton, sowie Benzoin und Benzoinether wie Ethylbenzoinether. Benzilketale wie Benzildimethylketal, Acetophenonderivate wie z.B. Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on und Hydroxycyclohexyl-phenylketon. Anthrachinon und seine Derivate wie Methylanthrachinon und insbesondere Acylphosphinoxide wie z.B. Lucirin® TPO (2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid).

[0044] Die Photoinitiatoren, die je nach Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Massen in Mengen zwischen 0,1 und 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierbaren Komponenten, eingesetzt werden, können als einzelne Substanz oder, wegen häufiger vorteilhafter synergistischer Effekte, auch in Kombination miteinander verwendet werden.

[0045] Die erfindungsgemäßen Gemische weisen im Vergleich zu herkömmlichen Epoxid(meth)acrylat-reichen Gemischen eine niedrigere Viskosität auf. Weiterhin zeigen die mit den erfindungsgemäßen Gemischen erhaltenen Beschichtungen gute anwendungstechnische Eigenschaften, insbesondere eine gute Elastizität und Flexibilität und auch eine gute Härte.

Beispiele

I Herstellung von Acrylatverbindungen

[0046]

Gemisch 1a

Es wurden 320 g Tripropylenglykol (TPG) mit 288 g Acrylsäure verestert. Acrylsäure wurde im Überschuss eingesetzt. Als Veresterungskatalysator wurde 2,5 g H₂SO₄ eingesetzt. Als Schleppmittel 203 g Methylcyclohexan. Polymerisationsinhibitoren sind 0,5 g 2,6-tert. -butyl-p-Kresol, 1,5 g p-Methoxyphenol, 0,015 g Phenothiazin, 0,5 g Triphenylphosphit, 0,5 g H₃PO₂.

Veresterungstemperatur: 109 - 114°C

Veresterungszeit: 4,5 Stunden

Danach wurde 15 g 75 %ige Tetrabutylammoniumbromidlsg. zugesetzt. Jetzt wird unter Vakuum und bei 75 - 110°C das Methylcyclohexan abdestilliert. Danach wird mit 212 g Acrylsäure eine Säurezahl (SZ) von 240 eingestellt.

Die überschüssige Acrylsäure wird nun mit 540,5 g Epikote 828 (Bisphenol-A-diglycidether) umgesetzt. Temperatur: 100 - 105°C. Die Umsetzung wird solange durchgeführt bis SZ<6.

Das Endprodukt enthielt 73 Gew.-% Epoxidacrylate.

Der Gehalt an Epoxidacrylaten wurde bestimmt durch die Abnahme der Säurezahl.

Gemisch 1b

Es wurden 320 g Tripropylenglykol (TPG) mit 288 g Acrylsäure verestert. Acrylsäure wurde im Überschuß eingesetzt. Als Veresterungskatalysator wurde 2,5 g H₂SO₄ eingesetzt. Als Schleppmittel 203 g Methylcyclohexan. Polymerisationsinhibitoren sind 0,5 g 2,6-tert.-butyl-p-Kresol, 1,5 g p-Methoxyphenol, 0,015 g Phenothiazin, 0,5 g Triphenylphosphit, 0,5 g H₃PO₂.

Veresterungstemperatur: 105 - 110°C

Veresterungszeit: 5 Stunden

Danach wurde 15 g 75 %ige Tetrabutylammoniumbromidsg. zugesetzt. Jetzt wird unter Vakuum und bei 75 - 110°C das Methylcyclohexan abdestilliert. Danach wird mit 223 g Acrylsäure eine Säurezahl (SZ) von 260 eingestellt.

Die überschüssige Acrylsäure wird nun mit 557 g Epikote 828 umgesetzt. Temperatur: 100 - 105°C. Die Umsetzung wird solange durchgeführt bis SZ<6.

Vergleich V1

Durch Mischen der Bestandteile wurde ein Gemisch aus 70 Gew.-% Tripropylenglycoldiacrylat (TPGDA) und 30 Gew.-% Bisphenol-A-diglycidylacrylat hergestellt

Gemisch 2a

Es wurden 277 g Dipropylenglykol (DPG) mit 358 g Acrylsäure verestert. Acrylsäure wurde im Überschuß eingesetzt. Als Veresterungskatalysator wurde 2,5 g H₂SO₄ eingesetzt. Als Schleppmittel 211 g Methylcyclohexan. Polymerisationsinhibitoren sind 0,5 g 2,6-tert.-butyl-p-Kresol, 1,5 g p-Methoxyphenol, 0,015 g Phenothiazin, 0,5 g Triphenylphosphit, 0,5 g H₃PO₂.

Veresterungstemperatur: 109 - 114°C

Veresterungszeit: 4 Stunden

Danach wurde 15 g 75 %ige Tetrabutylammoniumbromidsg. zugesetzt. Jetzt wird unter Vakuum und bei 75 - 110°C das Methylcyclohexan abdestilliert. Danach wird mit 188 g Acrylsäure eine Säurezahl (SZ) von 275 eingestellt.

Die überschüssige Acrylsäure wird nun mit 590 g Epikote 828 umgesetzt. Temperatur: 100 - 105°C.

Die Umsetzung wird solange durchgeführt bis SZ<6.

Gemisch 2b

Es wurden 277 g Dipropylenglykol (DPG) mit 358 g Acrylsäure verestert. Acrylsäure wurde im Überschuß eingesetzt. Als Veresterungskatalysator wurde 2,5 g H₂SO₄ eingesetzt. Als Schleppmittel 211 g Methylcyclohexan. Polymerisationsinhibitoren sind 0,5 g 2,6-tert.-butyl-p-Kresol, 1,5 g p-Methoxyphenol, 0,015 g Phenothiazin, 0,5 g Triphenylphosphit, 0,5 g H₃PO₂.

Veresterungstemperatur: 105 - 110°C

Veresterungszeit: 4,5 Stunden

Danach wurde 15 g 75 %ige Tetrabutylammoniumbromidsg. zugesetzt. Jetzt wird unter Vakuum und bei 75 - 110°C das Methylcyclohexan abdestilliert. Danach wird mit 249 g Acrylsäure eine Säurezahl (SZ) von 315 eingestellt.

Die überschüssige Acrylsäure wird nun mit 729 g Epikote 828 umgesetzt. Temperatur: 100 - 105°C. Die Umsetzung wird solange durchgeführt bis SZ<6.

Vergleich V2

Durch Mischen wurde ein Gemisch aus 70 Gew.-% DPGDA und 30 Gew.-% Epa 520 hergestellt

II Anwendungstechnische Prüfung

[0047] Die Pendelhärte wurde nach DIN 53157 bestimmt und ist ein Maß für die Härte der Beschichtung. Die Angabe erfolgt in Sekunden (S), wobei hohe Werte, hohe Härte bedeuten.

[0048] Die Erichsentiefung wurde nach DIN 53156 bestimmt und ist ein Maß für die Flexibilität, Elastizität. Die Angabe erfolgt in Millimeter (mm), wobei hohe Werte, hohe Flexibilität bedeuten.

[0049] Als Maß für die Reaktivität gilt die Bandschwindigkeit (m/min) mit der ein Flüssiglackfilm, aufgetragen auf weißem Papier, unter einer undotierten Quecksilber-Hochdrucklampe (Leistung: 120 W/cm Lampenlänge; Lampenabstand zum Substrat 12 cm) durchfahren werden kann, um eine gegenüber dem Fingernagel kratzfeste und haftende Beschichtung zu erhalten. Die Flüssiglackfilme wurden mit einem 100 µm-Spiralrakel aufgetragen.

35

40

45

50

55

Patentansprüche

Tabelle: Ergebnisse

Gemisch	Gew.-% Epoxid-acrylat	Viskosität (mPas)	Reaktivität (m/min)	Erhöhungsentfernung (mm)	Pendeldämpfung (sek)
V1*	70	7800	5	1,7	182
1a	73	5900	5	4,5	125
1b	64	4800	5	3,5	169
V2*	70	5400	5	1,5	195
2a	66	3600	5	3,1	144
2b	71	6400	5	3,4	143

* zum Vergleich

1. Gemisch von Acryl- oder Methacrylverbindungen, enthaltend 40 bis 95 Gew.-% Epoxid(meth)acrylate, bezogen auf die Gesamtmenge der Acryl- oder Methacryl-verbindungen, gekennzeichnet dadurch, daß das Gemisch erhältlich ist durch ein Verfahren mit den Verfahrensschritten
 - 10 a) Veresterung von Hydroxylverbindungen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure
 - b) danach gegebenenfalls Zusatz weiterer Acrylsäure oder Methacrylsäure und
 - 15 c) anschließende Umsetzung der überschüssigen Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Epoxiden in Gegenwart des Veresterungsprodukts von a)
2. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Epoxid(meth)acrylaten 70 bis 95 Gew.-% beträgt
- 25 3. Gemisch gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Epoxiden unter c) um Epoxide mit 2 bis 4 Epoxidgruppen handelt
- 30 4. Gemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Epoxiden unter c) um Epoxide mit mindestens einer aromatischen Gruppe und einem Molgewicht unter 500 g/mol handelt
- 35 5. Gemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den (Meth)acrylaten um Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit ein- bis sechswertigen Alkoholen handelt
- 40 6. Verfahren zur Herstellung eines Gemischs von Acryl- oder Methacrylverbindungen, enthaltend 40 bis 95 Gew.-% Epoxid(meth)acrylate, bezogen auf die Gesamtmenge der Acryl- oder Methacrylverbindungen, gekennzeichnet dadurch, daß das Gemisch erhalten wird durch die Verfahrensschritte
 - 45 a) Veresterung von Hydroxylverbindungen Acrylsäure oder Methacrylsäure
 - b) danach gegebenenfalls Zusatz weiterer Acrylsäure oder Methacrylsäure und
 - 50 c) anschließende Umsetzung mit Epoxiden
- 55 7. Verwendung von Gemischen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 als strahlungshärtbare Massen

8. Strahlungshärtbare Massen, enthaltend ein Gemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5
9. Verfahren zur Härtung von strahlungshärtbaren Massen, dadurch gekennzeichnet, daß eine strahlungshärtbare Masse gemäß Anspruch 8 mit energiereichen Licht oder Elektronenstrahlen gehärtet wird. 5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 12 0366

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D, X	EP 0 126 341 A (BASF AG) 28. November 1984 * Seite 2, Absatz 1 * ---	1-9	C09D163/10 C09D4/06 C08F299/02
D, X	EP 0 127 766 A (BASF AG) 12. Dezember 1984 * Anspruch 1 * * Beispiele 2,3 * ---	1-9	
X	EP 0 279 303 A (BASF AG) 24. August 1988 * Beispiel 1 * ---	1-9	
X	EP 0 686 621 A (BASF AG) 13. Dezember 1995 * Seite 2, Zeile 49 - Seite 3, Zeile 37 * * Seite 3, Zeile 56 - Seite 4, Zeile 1 * ---	1-9	
X	DE 42 28 293 A (HOECHST AG) 3. März 1994 * Seite 2, Zeile 43 - Zeile 60 * ---	1-9	
X	EP 0 037 054 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 7. Oktober 1981 * Seite 7, Absatz 2 * ---	1-9	
X	EP 0 511 860 A (SERICOL LTD) 4. November 1992 * Seite 3, Absatz 1 * * Beispiel 1 * ---	1-9	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6) C09D C08F
X	US 5 395 900 A (LIAW DER-JAN ET AL) 7. März 1995 * Tabelle 4 * -----	1-9	
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Recherchenort MÜNCHEN	Abschlußdatum der Recherche 8. April 1999	Prüfer Andriollo, G	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 12 0366

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-04-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0126341	A	28-11-1984	DE	3316593 A	08-11-1984
EP 0127766	A	12-12-1984	DE	3316592 A	08-11-1984
EP 0279303	A	24-08-1988	DE	3704098 A	25-08-1988
			AT	75719 T	15-05-1992
			DE	3870648 A	11-06-1992
			ES	2032880 T	01-03-1993
			JP	2635347 B	30-07-1997
			JP	63196613 A	15-08-1988
			US	5096938 A	17-03-1992
EP 0686621	A	13-12-1995	DE	4420012 A	14-12-1995
			AT	163915 T	15-03-1998
			CA	2151187 A	09-12-1995
			DE	59501588 D	16-04-1998
			ES	2113138 T	16-04-1998
			JP	8157558 A	18-06-1996
			US	5602191 A	11-02-1997
DE 4228293	A	03-03-1994	EP	0585706 A	09-03-1994
			JP	6172445 A	21-06-1994
EP 0037054	A	07-10-1981	JP	1447101 C	30-06-1988
			JP	56135526 A	23-10-1981
			JP	61003816 B	04-02-1986
			CA	1202140 A	18-03-1986
			US	4397723 A	09-08-1983
EP 0511860	A	04-11-1992	DE	69212212 D	22-08-1996
			DE	69212212 T	02-01-1997
			GB	2255778 A,B	18-11-1992
US 5395900	A	07-03-1995		KEINE	

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

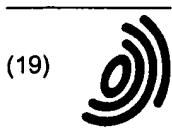
EP 98 12 0366

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-04-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0126341	A	28-11-1984	DE	3316593 A		08-11-1984
EP 0127766	A	12-12-1984	DE	3316592 A		08-11-1984
EP 0279303	A	24-08-1988	DE	3704098 A		25-08-1988
			AT	75719 T		15-05-1992
			DE	3870648 A		11-06-1992
			ES	2032880 T		01-03-1993
			JP	2635347 B		30-07-1997
			JP	63196613 A		15-08-1988
			US	5096938 A		17-03-1992
EP 0686621	A	13-12-1995	DE	4420012 A		14-12-1995
			AT	163915 T		15-03-1998
			CA	2151187 A		09-12-1995
			DE	59501588 D		16-04-1998
			ES	2113138 T		16-04-1998
			JP	8157558 A		18-06-1996
			US	5602191 A		11-02-1997
DE 4228293	A	03-03-1994	EP	0585706 A		09-03-1994
			JP	6172445 A		21-06-1994
EP 0037054	A	07-10-1981	JP	1447101 C		30-06-1988
			JP	56135526 A		23-10-1981
			JP	61003816 B		04-02-1986
			CA	1202140 A		18-03-1986
			US	4397723 A		09-08-1983
EP 0511860	A	04-11-1992	DE	69212212 D		22-08-1996
			DE	69212212 T		02-01-1997
			GB	2255778 A, B		18-11-1992
US 5395900	A	07-03-1995		KEINE		



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 921 168 B1

(12) EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
19.01.2005 Patentblatt 2005/03

(51) Int Cl.7: C09D 163/10, C09D 4/06,
C08F 299/02

(21) Anmeldenummer: 98120366.4

(22) Anmeldetag: 28.10.1998

(54) Strahlungshärtbare Massen auf Basis von Epoxid(meth)acrylaten

Radiation curable products based on epoxy(meth)acrylates

Matière reducissable par radiations à base de (meth)acrylates d'époxydes

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI SE

• Paulus, Wolfgang Dr.
55128 Mainz (DE)
• Reich, Wolfgang Dr.
67133 Maxdorf (DE)
• Beck, Erich Dr.
68526 Ladenburg (DE)
• Wolf, Lothar
02991 Torno (DE)

(30) Priorität: 02.12.1997 DE 19753322

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 037 054	EP-A- 0 126 341
EP-A- 0 127 766	EP-A- 0 279 303
EP-A- 0 511 860	EP-A- 0 686 621
DE-A- 4 228 293	US-A- 5 395 900

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.06.1999 Patentblatt 1999/23

(73) Patentinhaber: BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

• König, Rainer Dr.
67061 Ludwigshafen (DE)

EP 0 921 168 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Beschreibung

5 [0001] Die Erfindung betrifft ein Gemisch von Acryl- oder Methacrylverbindungen, enthaltend 40 bis 95 Gew.-% Epoxid(meth)acrylate, bezogen auf die Gesamtmenge der Acryl- oder Methacryl-verbindungen, gekennzeichnet dadurch, daß das Gemisch erhältlich ist durch ein Verfahren mit den Verfahrensschritten

10 a) Veresterung von 1 bis 10-wertigen Hydroxylverbindungen mit mindestens 90 Mol.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure, bezogen auf die vorhandenen Mole OH-Gruppen der Hydroxylverbindungen, in Gegenwart von anorganischen oder organischen Säuren oder sauren Ionenaustauschern bei einer Temperatur von 40 bis 120°C

b) danach gegebenenfalls Zusatz weiterer Acrylsäure oder Methacrylsäure und

15 c) anschließende Umsetzung der überschüssigen Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Epoxiden, die 1 bis 5 Epoxidgruppen aufweisen, zu Epoxid(meth)-acrylaten in Gegenwart des Veresterungsprodukts von a) bei 80 bis 130°C.

20 [0002] Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Gemische und strahlungshärtbaren Massen, welche die Gemische enthalten.

[0003] Strahlungshärtbare Massen auf Basis von Epoxid(meth)acrylaten sind bekannt. Da die Viskosität der Epoxid (meth)acrylate sehr hoch ist, werden häufig sog. Reaktivverdünner (niedrig-viskose, strahlungshärtbare Verbindungen) zugesetzt, um einen für die Anwendung, z.B. als Beschichtungsmasse, erforderlichen guten Verlauf zu erreichen. Gewünscht ist, die Menge an Reaktivverdünner gering zu halten.

25 Strahlungshärtbare Massen auf Basis von Epoxid(meth)acrylaten führen im allgemeinen zu harten, aber auch spröden Beschichtungen. Eine erhöhte Flexibilität und Elastizität neben einer hohen Härte wäre daher vorteilhaft.

[0004] Aus EP-A-126 341 und EP-A-127 766 sind Verfahren zur Veresterung von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Hydroxylverbindungen bekannt, bei denen die Acrylsäure oder Methacrylsäure im Überschuß eingesetzt wird. Die überschüssige (Meth)acrylsäure wird nicht entfernt, sondern mit Epoxiden umgesetzt. Das erhaltene Gemisch enthält daher untergeordnete Mengen an Epoxid(meth)acrylaten. Zweck des Verfahrens ist, (Meth)acrylsäure möglichst vollständig umzusetzen und eine notwendige Aufarbeitung zur Entfernung der (Meth)acrylsäure zu vermeiden

30 [0005] EP-A2-279 303 und EP-A 1-686 621 offenbart Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern, in denen eine Hydroxyverbindung mit (Meth)acrylsäure verestert wird und das Reaktionsgemisch mit einer Epoxidverbindung umgesetzt wird.

35 [0006] Die so erhältlichen Gemische weisen lediglich einen geringen Gehalt an Epoxid(Meth)acrylaten auf.

[0007] EP-A1-37 054 beschreibt Beschichtzungszusammensetzungen, enthaltend 50 - 98 Gew.-% eines bestimmten Epoxid(meth)acrylats.

[0008] Offenbart werden lediglich Abmischungen von reinen multifunktionellen Verbindungen mit Epoxid(meth)acrylaten, jedoch keine Reaktionsprodukte.

40 [0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war demgegenüber, strahlungshärtbare Massen auf Basis von Epoxid (meth)acrylaten zur Verfügung zu stellen, wobei diese strahlungshärtbaren Massen eine möglichst geringe Viskosität aufweisen und Beschichtungen mit hoher Härte und guter Elastizität ergeben.

[0010] Demgemäß wurde das oben definierte Gemisch, ein Verfahren zu seiner Herstellung und strahlungshärtbare Massen, welche das Gemisch enthalten, gefunden.

45 [0011] Das erfindungsgemäße Gemisch enthält 40 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 70 bis 95 Gew.-% Epoxidacrylate oder Epoxidmethacrylate (kurz Epoxid(meth)acrylate), bezogen auf die Gesamtmenge der Acryl- oder Methacrylverbindungen.

[0012] Statt 95 Gew.-% kann der maximale Gehalt an Epoxid(meth)acrylaten in den vorstehend angegebenen Gewichtsbereichen auch 90 Gew.-%, insbesondere 85 oder 80 Gew.-% betragen.

50 [0013] Als Epoxid(meth)acrylat gilt dabei eine Verbindung, die mindestens ein Umsetzungsprodukt einer Epoxidgruppe mit Acrylsäure oder Methacrylsäure enthält.

[0014] Das erfindungsgemäße Gemisch ist erhältlich durch das eingangs definierte Verfahren mit den Verfahrensschritten a) bis c).

[0015] Es handelt sich vorzugsweise um ein Eintopfverfahren, d. h. um ein Verfahren bei dem die Zwischenprodukte nicht isoliert werden.

[0016] Im Verfahrensschritt a) werden Hydroxylverbindungen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure vorzugsweise im molaren Überschuß der Säure bezogen auf die Mole Hydroxygruppen verestert. Bevorzugt ist Acrylsäure.

55 [0017] Bei den Hydroxylverbindungen kann es sich z.B. um 1 bis 10 wertige, bevorzugt 1 bis 6 wertige, besonders

bevorzugt 1 bis 5 wertige Alkohole handeln.

[0018] In Betracht kommen z.B. Monoalkohole mit 1, vorzugsweise 4 bis 20-C-Atomen, insbesondere Alkanole z.B. Butanol, 2-Ethylhexanol, Laurylalkohol, Cyclohexanol, Trimethylcyclohexanol, 2 Methyl-3-phenylpropanol, oder Alkoxylierungsprodukte, insbesondere Ethoxylierungs bzw. Propoxylierungsprodukte der Monoalkohole mit bis zu 10 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren Gemische, bezogen auf 1 Mol Monoalkohol.

[0019] In Betracht kommen insbesondere auch mehrwertige Alkanole mit 2 bis 20 C-Atomen und 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Hydroxylgruppen, sowie Alkoxylierungsprodukte, insbesondere Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsprodukte dieser Alkanole mit bis zu 20 Mol, vorzugsweise bis zu 10 Mol besonders bevorzugt bis zu 5 Mol Alkylenoxid, z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren Gemische bezogen auf 1 Mol des mehrwertigen Alkanols.

[0020] Genannt seien z.B. Ethylenglycol, Propylenglycol, Butandiol 1,4, Pentandiol 1,5, Neopentylglycol, Hexandiol 1,6, 2-Methylpentandiol 1,5, 2 Ethylbutandiol 1,4, Triole wie Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylethan, Trimethylolbutan, Tetraole wie Pentaerythrit, Pentaole und Hexaole, z.B. Di-Trimethylolpropan und Di-Pentaerythrit, sowie die entsprechend Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsprodukte dieser Alkohole.

[0021] Als Hydroxylverbindungen kommen auch Polyesterpolyole in Betracht, wie sie durch Umsetzung der vorstehenden mehrwertigen Alkohole, insbesondere von Diolen mit Polycarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren erhältlich sind.

[0022] Die Hydroxylverbindungen werden in Verfahrensschritt a) mit vorzugsweise mindestens 90 Mol %, besonders bevorzugt mit mindestens 110 Mol % Acrylsäure oder Methacrylsäure, bezogen auf die vorhandenen Mole OH-Gruppen der Hydroxylverbindungen verestert. Bevorzugt wird die Veresterung in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators, in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet und in Gegenwart eines Polymerisationsinhibitors durchgeführt.

[0023] Als saure Veresterungskatalysatoren dienen z.B. handelsübliche anorganische oder organische Säuren oder saure Ionenaustauscher, wobei Schwefelsäure und p-Toluolsulfonsäure bevorzugt sind. Sie werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das zu veresternde Gemisch aus (Meth)acrylsäure und Alkohol eingesetzt.

[0024] Die Veresterung kann in Substanz (lösemittelfrei) oder in einem Lösemittel erfolgen. Die Veresterung kann unter azeotropen Bedingungen bei erhöhter Temperatur erfolgen, im allgemeinen bei 40 bis 120°C, vorzugsweise bei 70 bis 115°C, wobei sich als Schleppmittel zur Entfernung des Reaktionswassers Kohlenwasserstoffe, wie aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Gemische derselben, vorzugsweise solche mit einem Siedebereich zwischen 70 und 120°C, als besonders geeignet erwiesen haben.

[0025] Geeignete aliphatische Kohlenwasserstoffe sind z.B. Hexan und seine Isomeren sowie Kohlenwasserstoffgemische mit Siedebereich zwischen 60 und 95°C.

Besonders bevorzugte Schleppmittel sind Cyclohexan, Methylcyclohexan und Toluol. Die Menge des zugesetzten Kohlenwasserstoffs ist unkritisch; je nach verwendeter Apparatur kann die zugesetzte Gewichtsmenge zwischen der 0,1- und 2fachen Menge des Reaktionsgemisches aus (Meth)acrylsäure und Hydroxylverbindung variieren. Besonders vorteilhaft ist ein Verhältnis Reaktionsgemisch zu Kohlenwasserstoff von 1:0,20 bis 1:0,8.

[0026] Geeignete Polymerisationsinhibitoren sind z.B. solche auf Basis ein- und mehrwertiger Phenole wie beispielsweise p-Methoxyphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-p-Kresol, Hydrochinonmonomethylether, Resorcinmonomethylether, ausserdem Verbindungen vom Typ des Thioldiphenylamins (=Phenothiazin) und Zinn-II-Verbindungen. Vorteilhaft sind Kombinationen aus Phenolverbindung, Phenothiazin und gegebenenfalls Zinn II-Verbindungen. Die Verbindungen auf Phenolbasis werden vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 1 %, die Zinn-II-Verbindung in Mengen von 0,01 bis 1 % Sn und Phenothiazin in Mengen von 0,001 bis 0,1 % eingesetzt, jeweils bezogen auf das Veresterungsgemisch aus OH-Komponente und (Meth)acrylsäure.

[0027] Nach der Veresterung kann das Lösungsmittel, z.B. der Kohlenwasserstoff, aus dem Reaktionsgemisch destillativ, gegebenenfalls unter verminderter Druck, entfernt werden. Der Veresterungskatalysator kann in geeigneter Weise neutralisiert werden, z.B. durch Zusatz von tertiären Aminen oder Alkalihydroxyden.

[0028] Im Verfahrensschritt b) wird dann gegebenenfalls weitere Acrylsäure oder Methacrylsäure zugesetzt.

[0029] Insgesamt beträgt die Menge Acrylsäure bzw. Methacrylsäure beim erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise mindestens 120 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 135 Mol-% ganz besonders bevorzugt mindestens 150 Mol-%, bezogen auf die insgesamt vorhandenen Mole OH-Gruppen der Hydroxylverbindungen.

[0030] Im allgemeinen beträgt die Gesamtmenge an Acrylsäure oder Methacrylsäure maximal 400 Mol-%, insbesondere maximal 350 Mol-%, ganz besonders bevorzugt maximal 300 Mol-%.

[0031] Die Menge an Acrylsäure bzw. Methacrylsäure wird so bemessen, daß der gewünschte Gehalt an Epoxid(meth)acrylaten erreicht wird.

[0032] Die Gesamtmenge Acrylsäure bzw. Methacrylsäure kann auch bereits vollständig in Verfahrensschritt a) eingesetzt werden. Bevorzugt wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Acrylsäure verwendet. Im Verfahrensschritt c) erfolgt dann die Umsetzung mit den Epoxiden zu Epoxid(meth)acrylaten.

[0033] Bevorzugte Epoxide haben 1 bis 5, besonders bevorzugt 1 bis 3, insbesondere 2 Epoxidgruppen. Das Mo-

lekulargewicht derartiger Verbindungen liegt vorzugsweise unter 2000 g/Mol, insbesondere unter 1100 g/Mol, und besonders bevorzugt unter 500 g/Mol. Geeignet sind insbesonder Epoxide mit einer aromatischen Gruppe, vorzugsweise einer Diphenylgruppe.

[0034] Als Epoxide kommen z.B. epoxidierte Olefine, Glycidylester von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren oder Glycidylether aliphatischer oder aromatischer Polyole in Betracht. Derartige Produkte werden im Handel in großer Zahl angeboten. Besonders bevorzugt sind Polyglycidylverbindungen von Bisphenol A und Glycidylether mehrfunktioneller Alkohole, z.B. des Butandiools, des Glycerins und des Pentaerythrins. Beispiele für derartige Polyepoxidverbindungen sind ®Epikote 812 (Epoxidwert: ca. 0,67) und Epikote 828 (Epoxidwert: ca. 0,53) und Epikote 162 (Epoxidwert: ca. 0,61) der Firma Shell.

[0035] Im einzelnen genannt seien folgende Epoxidverbindungen:

Monoepoxide

[0036]

Cyclohexenoxid, Cyclopentenoxid, 1,2-epoxy-p-vinylcyclohexan

Diepoxide

[0037]

4-Vinyl-1-cyclohexendiepoxid

1,4 Cyclohexan dimethanol diglycidylether

1,4 Butandioldiglycidylether

Neopentylglycoldiglycidylether

3-(Bis(glycidyloxymethyl)methoxy)-1,2-propandiol

Diglycidyl 1,2,3,6-Tetrahydrophthalat

3,4 Epoxycyclohexyl methyl-3,4 epoxy-cyclohexan carboxylat

3,4 Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl 3,4-6-methylcyclohexancarboxylat

Diglycidyl-1,2, cyclohexan dicarboxylat

Bis (3,4-Epoxycyclohexylmethyl)adipat

2,-(3,4-Epoxycyclohexyl-5,5 spiro-3,4-epoxy)cyclohexan-meta dioxan

Bisphenol-A-diglycidylether

Bisphenol-F-diglycidylether

Bisphenol-H-diglycidylether

Triepoxide

Pentaerythrittriglycidylether

[0038] In Betracht kommen auch Polymere, bzw. Oligomere der vorstehenden Verbindungen.

[0039] Die Umsetzung mit den Epoxidverbindungen zu Epoxid(meth)acrylaten erfolgt bevorzugt bei 80 bis 130, besonders bevorzugt bei 90 bis 110°C und wird vorzugsweise so lange durchgeführt, bis das Reaktionsgemisch eine Säurezahl unter 10, besonders bevorzugt unter 5 mg KOH/g aufweist.

[0040] Als Katalysator für die Umsetzung in Schritt c) können z.B. quartäre Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen verwendet werden.

[0041] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Gemische eignen sich insbesondere zur Verwendung als Massen, welche thermisch, bevorzugt aber durch energiereiche Strahlung gehärtet werden können.

[0042] Sie können verwendet werden als bzw. in Beschichtungsmassen, z.B. Lacken, Druckfarben oder Klebstoffen, als Druckplatten, als Formkörper, zur Herstellung von Photoresisten, in der Stereolithographie oder als Gießmassen z.B. für optische Linsen.

[0043] Zur Verwendung als oder in strahlungshärtbaren Massen können den strahlungshärtbaren Gemischen Zusatzstoffe wie Vernetzer, Verdicker, Verlaufsmittel oder Füllstoffe bzw. Pigmente etc. zugesetzt werden.

[0044] Die erfindungsgemäßen Gemische bzw. strahlungshärtbaren Massen können thermisch, vorzugsweise durch energiereiche Strahlung wie UV-Licht oder durch Elektronenstrahlen gehärtet werden.

[0045] Zur Strahlungshärtung durch UV-Licht werden üblicherweise Photoinitiatoren zugesetzt.

[0046] Als Photoinitiatoren in Betracht kommen z.B. Benzophenon und Derivate davon, wie z.B. Alkylbenzophenone, halogenmethylierte Benzophenone, Michlers Keton, sowie Benzoin und Benzoinether wie Ethylbenzoinether. Benzil-

ketale wie Benzildimethylketal, Acetophenonderivate wie z.B. Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on und Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon. Anthrachinon und seine Derivate wie Methylanthrachinon und insbesondere Acylphosphinoxide wie z.B. Lucirin® TPO (2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid).

5 [0047] Die Photoinitiatoren, die je nach Verwendungszweck der erfundungsgemäßen Massen in Mengen zwischen 0,1 und 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierbaren Komponenten, eingesetzt werden, können als einzelne Substanz oder, wegen häufiger vorteilhafter synergistischer Effekte, auch in Kombination miteinander verwendet werden.

10 [0048] Die erfundungsgemäßen Gemische weisen im Vergleich zu herkömmlichen Epoxid (meth) acrylat-reichen Gemischen eine niedrigere Viskosität auf. Weiterhin zeigen die mit den erfundungsgemäßen Gemischen erhaltenen Be- schichtungen gute anwendungstechnische Eigenschaften, insbesondere eine gute Elastizität und Flexibilität und auch eine gute Härte.

Beispiele

15 I Herstellung von Acrylatverbindungen

Gemisch 1a

20 [0049] Es wurden 320 g Tripropylenglykol (TPG) mit 288 g Acrylsäure verestert. Acrylsäure wurde im Überschuss eingesetzt. Als Veresterungskatalysator wurde 2,5 g H₂SO₄ eingesetzt. Als Schleppmittel 203 g Methylcyclohexan. Polymerisationsinhibitoren sind 0,5 g 2,6-tert.-butyl-p-Kresol, 1,5 g p-Methoxyphenol, 0,015 g Phenothiazin, 0,5 g Triphenylphosphit, 0,5 g H₃PO₂.

Veresterungstemperatur: 109 - 114°C

Veresterungszeit: 4,5 Stunden

25 Danach wurde 15 g 75 %ige Tetrabutylammoniumbromidlsg. zugesetzt. Jetzt wird unter Vakuum und bei 75 - 110°C das Methylcyclohexan abdestilliert.

Danach wird mit 212 g Acrylsäure eine Säurezahl (SZ) von 240 eingestellt.

Die überschüssige Acrylsäure wird nun mit 540,5 g Epikote 828 (Bisphenol-A-diglycidether) umgesetzt. Temperatur: 100 - 105°C. Die Umsetzung wird solange durchgeführt bis SZ<6.

30 Das Endprodukt enthielt 73 Gew.-% Epoxidacrylate.

Der Gehalt an Epoxidacrylaten wurde bestimmt durch die Abnahme der Säurezahl.

Gemisch 1b

35 [0050] Es wurden 320 g Tripropylenglykol (TPG) mit 288 g Acrylsäure verestert. Acrylsäure wurde im Überschuss eingesetzt. Als Veresterungskatalysator wurde 2,5 g H₂SO₄ eingesetzt. Als Schleppmittel 203 g Methylcyclohexan. Polymerisationsinhibitoren sind 0,5 g 2,6-tert.-butyl-p-Kresol, 1,5 g p-Methoxyphenol, 0,015 g Phenothiazin, 0,5 g Tri- phenylphosphit, 0,5 g H₃PO₂.

Veresterungstemperatur: 105 - 110°C

40 Veresterungszeit: 5 Stunden

Danach wurde 15 g 75 %ige Tetrabutylammoniumbromidlsg. zugesetzt. Jetzt wird unter Vakuum und bei 75 - 110°C das Methylcyclohexan abdestilliert.

Danach wird mit 223 g Acrylsäure eine Säurezahl (SZ) von 260 eingestellt.

45 Die überschüssige Acrylsäure wird nun mit 557 g Epikote 828 umgesetzt. Temperatur: 100 - 105°C. Die Umsetzung wird solange durchgeführt bis SZ<6.

Vergleich V1

50 [0051] Durch Mischen der Bestandteile wurde ein Gemisch aus 70 Gew.-% Tripropylenglycoldiacrylat (TPGDA) und 30 Gew.-% Bisphenol-A-diglycidylacrylat hergestellt

Gemisch 2a

55 [0052] Es wurden 277 g Dipropylenglykol (DPG) mit 358 g Acrylsäure verestert. Acrylsäure wurde im Überschuss eingesetzt. Als Veresterungskatalysator wurde 2,5 g H₂SO₄ eingesetzt. Als Schleppmittel 211 g Methylcyclohexan. Polymerisationsinhibitoren sind 0,5 g 2,6-tert.-butyl-p-Kresol, 1,5 g p-Methoxyphenol, 0,015 g Phenothiazin, 0,5 g Triphenylphosphit, 0,5 g H₃PO₂.

Veresterungstemperatur: 109 - 114°C

Veresterungszeit: 4 Stunden

Danach wurde 15 g 75 %ige Tetrabutylammoniumbromidsg. zugesetzt. Jetzt wird unter Vakuum und bei 75 - 110°C das Methylcyclohexan abdestilliert.

Danach wird mit 188 g Acrylsäure eine Säurezahl (SZ) von 275 eingestellt.

5 Die überschüssige Acrylsäure wird nun mit 590 g Epikote 828 umgesetzt. Temperatur: 100 - 105°C. Die Umsetzung wird solange durchgeführt bis SZ<6.

Gemisch 2b

10 [0053] Es wurden 277 g Dipropylenglykol (DPG) mit 358 g Acrylsäure verestert. Acrylsäure wurde im Überschuss eingesetzt. Als Veresterungskatalysator wurde 2,5 g H₂SO₄ eingesetzt. Als Schleppmittel 211 g Methylcyclohexan. Polymerisationsinhibitoren sind 0,5 g 2,6-tert.-butyl-p-Kresol, 1,5 g p-Methoxyphenol, 0,015 g Phenothiazin, 0,5 g Triphenylphosphit, 0,5 g H₃PO₂.

Veresterungstemperatur: 105 -110°C

15 Veresterungszeit: 4,5 Stunden

Danach wurde 15 g 75 %ige Tetrabutylammoniumbromidsg. zugesetzt. Jetzt wird unter Vakuum und bei 75 - 110°C das Methylcyclohexan abdestilliert.

Danach wird mit 249 g Acrylsäure eine Säurezahl (SZ) von 315 eingestellt.

20 Die überschüssige Acrylsäure wird nun mit 729 g Epikote 828 umgesetzt. Temperatur: 100 - 105°C. Die Umsetzung wird solange durchgeführt bis SZ<6.

Vergleich V2

[0054] Durch Mischen wurde ein Gemisch aus 70 Gew. -% DPGDA und 30 Gew. -% Epa 520 hergestellt

25 II Anwendungstechnische Prüfung

[0055] Die Pendelhärte wurde nach DIN 53157 bestimmt und ist ein Maß für die Härte der Beschichtung. Die Angabe erfolgt in Sekunden (S), wobei hohe Werte, hohe Härte bedeuten.

30 [0056] Die Erichsentiefung wurde nach DIN 53156 bestimmt und ist ein Maß für die Flexibilität, Elastizität. Die Angabe erfolgt in Millimeter (mm), wobei hohe Werte, hohe Flexibilität bedeuten.

[0057] Als Maß für die Reaktivität gilt die Bandgeschwindigkeit (m/min) mit der ein Flüssiglackfilm, aufgetragen auf weißem Papier, unter einer undotierten Quecksilber-Hochdrucklampe (leistung: 120 W/cm Lampenlänge; Lampenabstand zum Substrat 12 cm) durchfahren werden kann, um eine gegenüber dem Fingernagel kratzfeste und haftende

35 Beschichtung zu erhalten.

Die Flüssiglackfilme wurden mit einem 100 µm-Spiralrakel aufgetragen.

40

45

50

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle: Ergebnisse

Gemisch	Gew.-%Epoxid-acrylat	Viskosität (mPas)	Reaktivität (m/min)	Erhöhungsentiefung (mm)	Pendeldämpfung (sek)
V1*	70	7800	5	1,7	182
1a	73	5900	5	4,5	125
1b	64	4800	5	3,5	169
V2*	70	5400	5	1,5	195
2a	66	3600	5	3,1	144
2b	71	6400	5	3,4	143

* zum Vergleich

Patentansprüche

1. Gemisch von Acryl- oder Methacrylverbindungen, enthaltend 40 bis 95 Gew. -% Epoxid(meth)acrylate, bezogen auf die Gesamtmenge der Acryl- oder Methacryl-verbindungen, gekennzeichnet dadurch, daß das Gemisch erhältlich ist durch ein Verfahren mit den Verfahrensschritten
 - 5 a) Veresterung von 1 bis 10-wertigen Hydroxylverbindungen mit mindestens 90 Mol.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure, bezogen auf die vorhandenen Mole OH-Gruppen der Hydroxylverbindungen, in Gegenwart von anorganischen oder organischen Säuren oder sauren Ionenaustauschern bei einer Temperatur von 40 bis 10 120°C
 - b) danach gegebenenfalls Zusatz weiterer Acrylsäure oder Methacrylsäure und
 - 15 c) anschließende Umsetzung der überschüssigen Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Epoxiden, die 1 bis 5 Epoxidgruppen aufweisen, zu Epoxid(meth)acrylaten in Gegenwart des Veresterungsprodukts von a) bei 80 bis 130°C.
2. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Verfahrensschritt b) weitere Acrylsäure oder Methacrylsäure zugesetzt wird.
3. Gemisch gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Epoxid(meth)acrylaten 70 bis 20 95 Gew.-% beträgt
4. Gemisch gemäß Anspruch 1,2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Epoxiden unter c) um Epoxide mit 2 bis 4 Epoxidgruppen handelt
5. Gemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Epoxiden unter c) um Epoxide mit mindestens einer aromatischen Gruppe und einem Molgewicht unter 500 g/mol handelt
- 30 6. Gemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den (Meth)acrylaten um Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit ein- bis sechswertigen Alkoholen handelt
7. Verfahren zur Herstellung eines Gemischs von Acryl- oder Methacrylverbindungen, enthaltend 40 bis 95 Gew. -% Epoxid(meth)acrylate, bezogen auf die Gesamtmenge der Acryloder Methacrylverbindungen, gekennzeichnet dadurch, daß das Gemisch erhalten wird durch die Verfahrensschritte
 - 35 a) Veresterung von Hydroxylverbindungen Acrylsäure oder Methacrylsäure
 - b) danach gegebenenfalls Zusatz weiterer Acrylsäure oder Methacrylsäure und
 - 40 c) anschließende Umsetzung mit Epoxiden zu Epoxid(meth)acrylaten
8. Verwendung von Gemischen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als strahlungshärtbare Massen
- 45 9. Strahlungshärtbare Massen, enthaltend ein Gemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
10. Verfahren zur Härtung von strahlungshärtbaren Massen, dadurch gekennzeichnet, daß eine strahlungshärtbare Masse gemäß Anspruch 9 mit energiereichen Licht oder Elektronenstrahlen gehärtet wird.

Claims

1. Mixture of acrylic or methacrylic compounds, comprising from 40 to 95% by weight, based on the total amount of the acrylic or methacrylic compounds, of epoxide (meth)acrylates, characterized in that the mixture is obtainable by a process comprising the process steps
 - 55 a) esterification of monohydric to decahydric hydroxy compounds with at least 90 mol% of acrylic acid or methacrylic acid, based on the moles of OH groups present in the hydroxyl compounds, in the presence of

inorganic or organic acid or acidic ion exchangers at a temperature of from 40 to 120°C,

b) then optionally addition of further acrylic acid or methacrylic acid and

5 c) subsequent reaction of the excess acrylic acid or methacrylic acid with epoxides which have from 1 to 5 epoxide groups to give epoxide (meth)acrylates in the presence of the esterification product of a) at from 80 to 130°C.

10 2. Mixture according to Claim 1, **characterized in that** further acrylic acid or methacrylic acid is added in process step b).

15 3. Mixture according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the content of epoxide (meth)acrylates is from 70 to 95% by weight.

15 4. Mixture according to Claim 1, 2 or 3, **characterized in that** the epoxides under c) are epoxides having from 2 to 4 epoxide groups.

20 5. Mixture according to any of Claims 1 to 4, **characterized in that** the epoxides under c) are epoxides having at least one aromatic group and a molecular weight of less than 500 g/mol.

25 6. Mixture according to any of Claims 1 to 5, **characterized in that** the (meth)acrylates are esters of acrylic acid or methacrylic acid with monohydric to hexahydric alcohols.

7. Process for the preparation of a mixture of acrylic or methacrylic compounds, comprising from 40 to 95% by weight based on the total amount of acrylic or methacrylic compounds, of epoxide (meth)acrylates, **characterized in that** the mixture is obtained by the process steps

a) esterification of hydroxy compounds with acrylic acid or methacrylic acid,

30 b) then optionally addition of further acrylic acid or methacrylic acid and

c) subsequent reaction with epoxides to give epoxide (meth)acrylates.

8. Use of mixtures according to any of Claims 1 to 6 as radiation-curable materials.

35 9. Radiation-curable materials comprising a mixture according to any of Claims 1 to 6.

10. Process for curing radiation-curable materials, **characterized in that** a radiation-curable material according to Claim 9 is cured with high-energy light or electron beams.

40

Revendications

1. Mélange de composés acryliques ou méthacryliques, contenant 40 à 95 % en poids d'époxy(méth)acrylates, par rapport à la quantité totale des composés acryliques ou méthacryliques, **caractérisé en ce que** le mélange peut être obtenu par un procédé comportant les étapes

45 a) d'estérification de composés à 1 jusqu'à 10 fonctions hydroxyle avec au moins 90 moles % d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique, par rapport aux moles présentes de groupes OH des composés hydroxyle, en présence d'acides inorganiques ou organiques ou d'échangeurs d'ions acides à une température de 40 à 120°C,

50 b) puis éventuellement d'addition d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique supplémentaire, et

c) de réaction ultérieure de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique excédentaire avec des époxydes qui présentent 1 à 5 groupes époxy, pour former des époxy-(méth)acrylates en présence du produit d'estérification de a), à 80 jusqu'à 130°C.

55

2. Mélange suivant la revendication 1, **caractérisé en ce que**, dans l'étape b) du procédé, on ajoute de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique supplémentaire.

3. Mélange suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la teneur en époxy(méth)acrylates est de 70 à 95 % en poids.
4. Mélange suivant l'une des revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que, en ce qui concerne les époxydes sous c), il s'agit d'époxydes comportant 2 à 4 groupes époxy.
5. Mélange suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, en ce qui concerne les époxydes sous c), il s'agit d'époxydes comportant au moins un groupe aromatique et présentant un poids moléculaire inférieur à 500 g/mole.
- 10 6. Mélange suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, en ce qui concerne les (méth)acrylates, il s'agit d'esters de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec des alcools présentant une jusqu'à six fonctions.
- 15 7. Procédé de préparation d'un mélange de composés acryliques ou méthacryliques, contenant 40 à 95 % en poids d'époxy-(méth)acrylates, par rapport à la quantité totale des composés acryliques ou méthacryliques, caractérisé en ce que le mélange est obtenu par les étapes
 - 20 a) d'estérification de composés hydroxyle avec de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique,
 - b) puis éventuellement d'addition d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique supplémentaire, et
 - c) de réaction ultérieure avec des époxydes pour former des époxy-(méth)acrylates.
8. Utilisation de mélanges suivant l'une des revendications 1 à 6, comme masses durcissables à un rayonnement.
- 25 9. Masses durcissables à un rayonnement, contenant un mélange suivant l'une des revendications 1 à 6.
10. Procédé de durcissement de masses durcissables à un rayonnement, caractérisé en ce qu'une masse durcissable à un rayonnement suivant la revendication 9 est durcie par de la lumière à haute énergie ou des faisceaux électroniques.

30

35

40

45

50

55